

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

А.С. Мерещенко

**МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С
ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2
2. Спектроскопия люминесценции с временным разрешением.	3
3. Разностная спектроскопия поглощения с временным разрешением.	12
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния с временным разрешением.	20
5. Список литературы	29

1. Введение

Для начала, рассмотрим основные экспериментальные методы мониторинга физико-химических процессов происходящих при взаимодействии света и вещества. При резонансном поглощении фотона молекула вещества переходит в возбужденное электронное состояние. Молекула в возбужденном электронном состоянии обладает избыточной энергией, которая может расходоваться одним из следующих способов [1]:

1. Излучательный переход (фотолюминесценция). В случае излучательного перехода молекула излучает фотон, переходя в более низкое по энергии (обычно основное) электронное состояние.
2. Безызлучательный переход. Как и в случае излучательного перехода, молекула переходит в более низкое электронное состояние, однако избыточная энергия превращается в тепло.
3. Фотохимическая реакция. Избыточная энергия тратится на разрыв химических связей либо структурных перестроек молекулы.

Для исследования динамики фотолюминесценции, безызлучательных и фотохимических процессов используют различные экспериментальные подходы. Так, излучательные переходы изучают методами люминесцентной спектроскопии с временным разрешением, анализируя временную зависимость интенсивности люминесценции, которая характеризует эволюцию возбужденных электронных состояний. Для исследования безызлучательных переходов и фотохимических реакций используют разностную спектроскопию поглощения и спектроскопию комбинационного рассеяния с временным разрешением. Также, такие процессы изучают по проявлению нелинейных оптических свойств. Помимо этого, различные экспериментальные методы используются для мониторинга фотоиндуцированных физико-химических процессов, происходящих в различных временных диапазонах.

2. Спектроскопия люминесценции с временным разрешением.

Среди спектроскопии временного разрешения различают прямые и косвенные методы. В прямых методах, полезный сигнал прибора отвечает изменению интенсивности люминесценции от времени, и анализ полученной экспоненциальной зависимости позволяет определить времена жизни люминесценции. В косвенных методах время жизни люминесценции рассчитывают исходя из теоретических выкладок, например фазового сдвига между модулированным светом возбуждения и светом люминесценции. К прямым методам относятся измерение динамики люминесценции с помощью быстрого фотодиода (ФД) или фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), электронно-оптическая камера, счетчик единичных фотонов. Представителями косвенных методов является метод гармонических сигналов и метод ап-конверсионного преобразования. Типичные характеристики данных методов представлены в Таблице 1. Динамику медленных процессов, таких как фосфоресценция и замедленная флюоресценция, обычно происходящих в микросекундном диапазоне, обычно изучают с использованием ФЭУ или ФД. Для измерения времен жизни флюоресценции в пикосекундном-наносекундном диапазоне используется электронно-оптическая камера и счетчик единичных фотонов. Чтобы проследить за движением молекулы по потенциальной поверхности возбужденного состояния, либо за динамикой короткоживущего возбужденного состояния необходимо использовать метод с разрешением в несколько десятков фемтосекунд, метод ап-конверсионного преобразования.

Таблица 1. Типичные характеристики основных методов спектроскопии люминесценции с временным разрешением.

Метод	Прямой или косвенный	Временной диапазон (типичный)
ФД/ФЭУ	прямой	$> 10^{-9}$ с [2]
электронно-оптическая камера	прямой	$> 10^{-12}$ с [2]
счетчик единичных фотонов	прямой	$> 10^{-11}$ с [2]
ап-конверсионное преобразование	косвенный	$< 10^{-13} - 10^{-7}$ с [3]
метод гармонических сигналов	косвенный	$> 10^{-8}$ с [2,3]

Наиболее простым способом изучения динамики люминесценции является измерение её интенсивности с временной разверткой при помощи быстрого ФД или ФЭУ, синхронизированному с источником излучения, импульсным лазером или лампой [2]. Схема установки показана на Рис. 1. В итоге, при работе ФД или ФЭУ в линейном режиме, сила тока прямо пропорциональна интенсивности люминесценции, и временная развертка силы тока позволяет определить времена жизни люминесценции. Однако на практике измеряемой величиной является не сила тока, а падение напряжение на резисторе R, который включен электрическую цепь ФД или

ФЭУ, измеряемое с помощью осциллографа, синхронизированного с импульсным источником света. Поэтому, основным ограничением данной системы время роста напряжения в электрической сети: $\tau_R = R_n C$, где R_n – сопротивление нагрузки, а C – его емкость. Типичные минимальные значения сопротивления и емкости нагрузки составляют порядка 50 Ом и 20 пФ, что приводит к тому, что максимально возможное временное разрешение данного метода составляет $50 \text{ Ом} * 20 * 10^{-12} \text{ Ф} = 10^{-9} \text{ с}$. На практике, сложно добиться разрешения в 1 нс из-за низкого напряжения на выходе, и как результат, высокой погрешности. Для увеличения амплитуды напряжения либо используют усилители, либо устанавливают резисторы большего сопротивления, что приводит к ухудшению временных характеристик. В связи с этим, метод измерения динамики люминесценции с использованием ФД или ФЭУ используют в основном для изучения процессов происходящих в микросекундном диапазоне, таких как фосфоресценция.

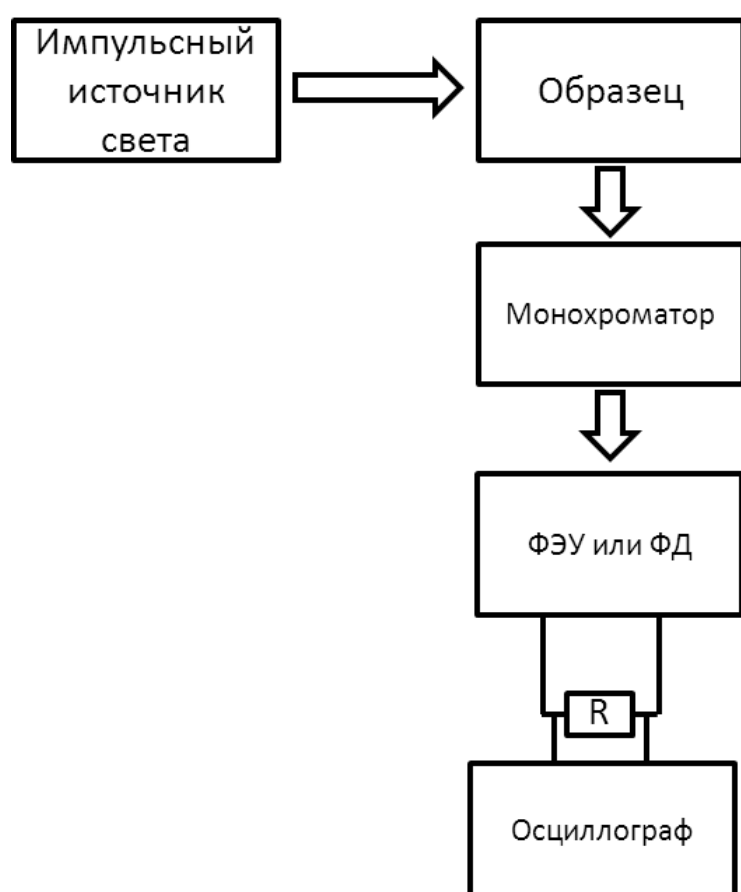


Рис. 1 Принципиальная схема для измерения динамики люминесценции с помощью ФД или ФЭУ.

Другим прямым методом для изучения динамики люминесценции является **метод счетчика единичных фотонов** [2]. Схема данного метода представлена на рисунке 2. Рассмотрим принцип работы счетчика единичных фотонов. Свет от импульсного источника света разделяется на два луча. Один луч необходим для возбуждения образца. Другой луч попадает на ФЭУ 1, который через дискриминатор старт запускает линейный рост напряжения на конвертере время-в-напряжение. Свет от люминесценции, проходя через монохроматор, попадает на ФЭУ 2, который с помощью дискриминатора стоп останавливает рост напряжения на конвертере время-в-напряжение. Полученное значение напряжения сохраняется в мультиканальном анализаторе, где каждому интервалу напряжений соответствует свой канал, и процесс повторяется. Дискриминаторы старт и стоп настраиваются таким образом, чтобы начинать и останавливать рост напряжения на конвертере время-в-напряжение при минимальных силах тока на фотоэлектронных умножителях. Также, интенсивность света люминесценции и света от источника света, попадающего на триггер, максимально ослабляются. Таким образом, каждый цикл соответствует регистрации единичного фотона. В результате, количество срабатываний каждого канала мультиканального анализатора соответствует вероятности испускания фотона измеряемым образцом за определенный интервал времени. Время жизни люминесценции может быть найдено из математического анализа полученной зависимости (Рис. 1). В результате, использование счетчика единичных фотонов позволяет определять времена жизни люминесценции начиная с 10 пс.

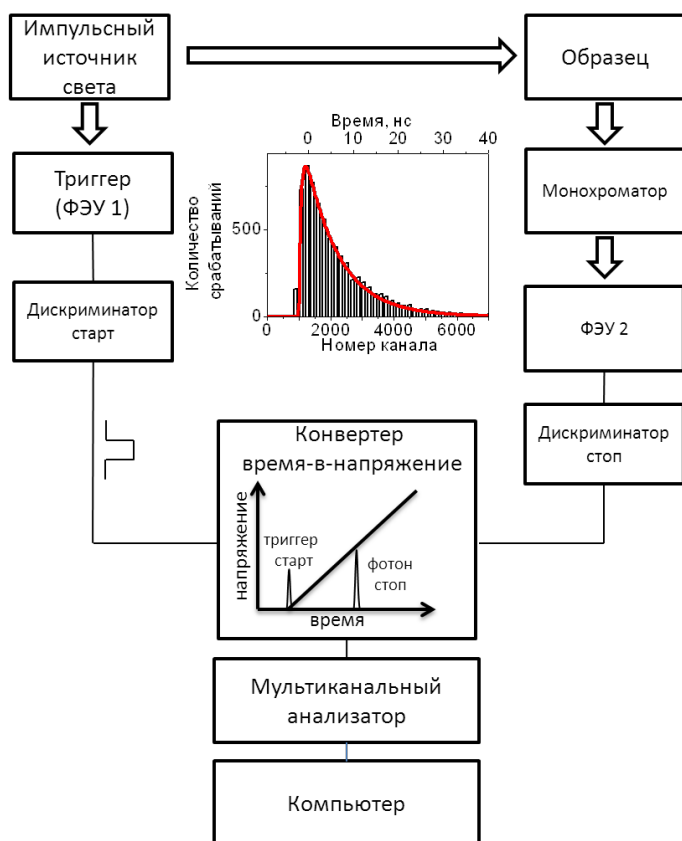


Рис. 2 Принципиальная схема счетчика единичных фотонов.

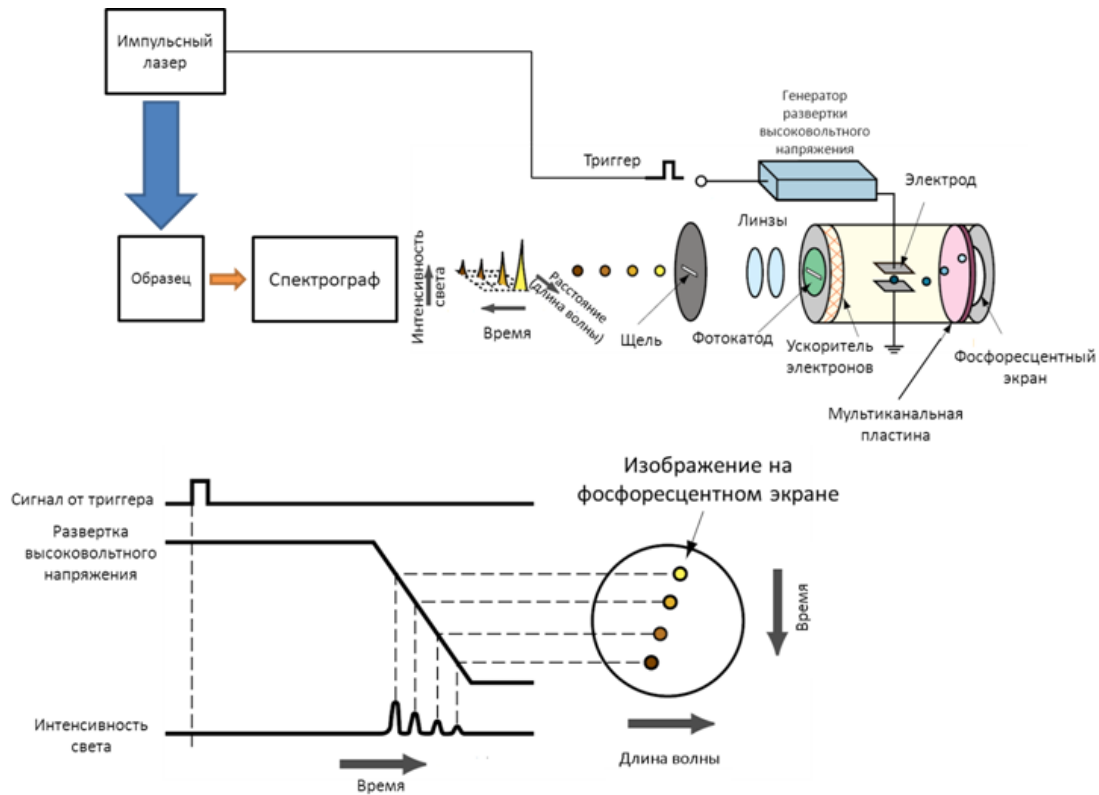


Рис. 3 Принципиальная схема электронно-оптической камеры [5].

Одним из распространенных методов изучения динамики люминесценции является **метод электронно-оптической камеры** [2], Рис. 3. Преимуществами данного метода является возможность измерения кинетики люминесценции в одновременно в широком спектральном диапазоне, а также высокая временная разрешающая способность. В то же время отношение сигнал/шум данного уступает методу счетчика единичных фотонов. Принцип работы электронно-оптической камеры (рис.) состоит в следующем. Люминесценция от изучаемого образца после возбуждения импульсным лазером пропускается через спектрограф, где разлагается в спектр горизонтально. Далее, свет люминесценции проходит через горизонтальную щель, и попадает на фотокатод, где выбивает фотоэлектроны, которые затем ускоряются. Затем фотоэлектроны проходят через горизонтально установленный электрод высоковольтного напряжения с временной разверткой, причем начало развертки синхронизировано с импульсным лазером. Таким образом, фотоэлектроны, проходящие через электрод в разные моменты времени (соответствующие люминесценции) по-разному отклоняются по вертикали. Далее, фотоэлектроны проходят через мультисканальную пластину, где происходит умножение электронов и их визуализация на фосфоресцентном экране, к которому может быть подключена CCD камера. В итоге, на фосфоресцентном экране мы наблюдаем трехмерную картину. Горизонтальная развертка соответствует длине волны испускаемого света (модулируется спектрографом), а вертикальная развертка соответствует временной координате (модулируется электродом высоковольтного напряжения с временной разверткой). Интенсивность свечения на фосфоресцентном экране соответствует интенсивности света люминесценции. Таким образом, при качественном анализе изображения с фосфоресцентного экрана с помощью цифрового устройства возможно получение зависимости интенсивности люминесценции одновременно от длины волны света люминесценции и времени. Типичное

временное разрешение электронно-оптической камеры составляет пикосекунды (10^{-12} с), однако некоторые устройства позволяют проводить измерения в разрешении 0.2 пс.

Одним из первых методов изучения динамики флюоресценции с временным разрешением порядка 10^{-8} - 10^{-9} с является косвенный метод измерения времен жизни люминесценции, **метод фазового сдвига** или **метод гармонических сигналов**[2,4]. В основе данного метода лежит возможность определения время жизни флюоресценции τ из фазового сдвига ϕ между возбуждающим светом и светом люминесценции. При спонтанном излучении зависимость интенсивности свечения I от времени t описывается следующим уравнением:

$$\frac{dI}{dt} - \frac{I}{\tau} = kE(t),$$

где $E(t)$ - интенсивность возбуждающего света, а k - коэффициент пропорциональности.

Если интенсивность возбуждающего света изменяется по гармоническому закону $E(t) = E_0(1 + m \cos \omega t)$, то и интенсивность интенсивности свечения также изменяется гармонически, $I(t) = I_0[1 + M \cos(\omega t - \phi)]$, при этом $M = \frac{m}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$, а $\phi = \arctg \omega \tau$. Для определения времени жизни флюоресценции обычно измеряют отношение глубин модуляций M/m , либо непосредственный фазовый сдвиг ϕ , Рис. 4.

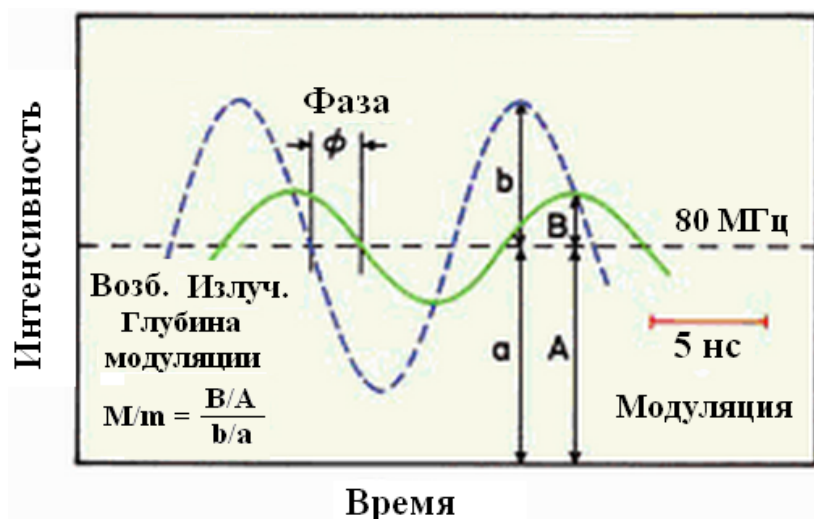


Рис. 4. Фаза и глубина модуляций интенсивности флюоресценции по отношению к интенсивности возбуждения. Время жизни флюоресценции равно 5 нс, частота модуляции равна 80 МГц. [2]

Другим важным косвенным методом изучения динамики люминесценции с максимальным временным разрешением, менее 100 фс, является **метод ап-конверсионного преобразования**[3], Рис. 5. В данном методе, свет флюоресценции от образца смешивается с коротким интенсивным импульсом накачки ап-конверсии в нелинейном кристалле, и измеряется зависимость интенсивности суммарной частоты света флюоресценции и накачки ап-конверсии от временной задержки между импульсом возбуждения и gate импульсом. При этом временная задержка контролируется разностью хода лучей возбуждения и накачки ап-конверсии с помощью линии оптической задержки. Таким образом, максимальное временное разрешение данного метода определяется длительностью лазерного импульса и может составлять десятки фемтосекунд.

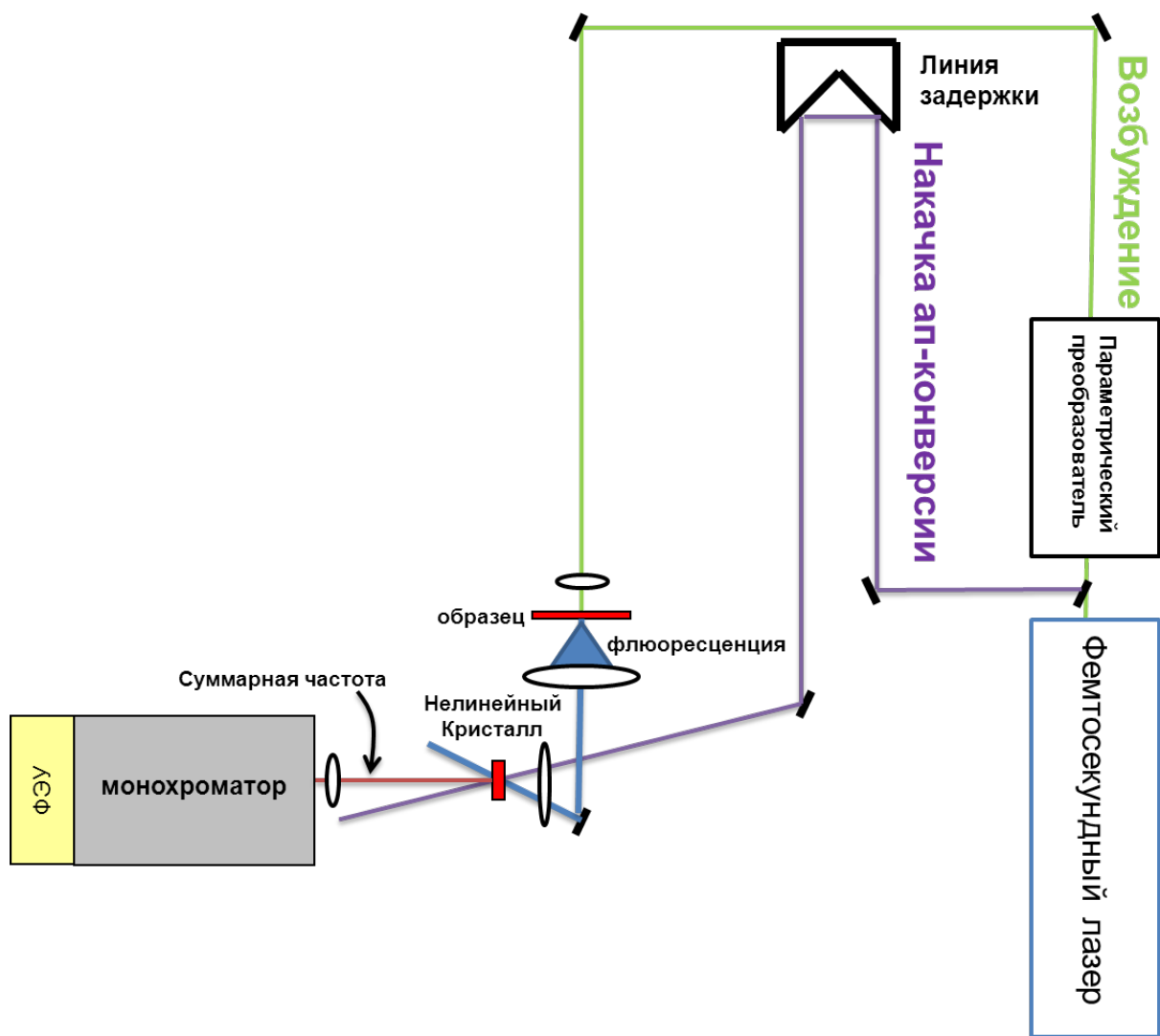


Рис. 5 Принципиальная схема метода ап-конверсионного преобразования.

3. Разностная спектроскопия поглощения с временным разрешением.

В то время как с помощью спектроскопии люминесценции с временным разрешением возможно излучать лишь возбужденные электронные состояния молекул связанные с излучательными переходами, разностная спектроскопия поглощения с временным разрешением имеет гораздо более широкие возможности. Так, с помощью разностной спектроскопии поглощения возможно изучать как физические процессы, такие как внутренняя и интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, реориентация молекул, когерентные процессы, так и химические процессы, такие как фотохимические реакции, взаимодействие вещества и растворителя и др. Основной измеряемой величиной в разностной спектроскопии поглощения является разностное поглощение как функция от длины волны λ и временной задержки t , которая определяется как $\Delta A(\lambda, t) = A(\lambda, t)_{\text{обл}} - A(\lambda)_{\text{необл}}$, где $A(\lambda)$ – спектр поглощения образца, а $A(\lambda, t)$ поглощение образца через время t после возбуждения светом. Физический смысл разностного поглощения – это спектр поглощения возбужденного состояния или продуктов реакции за вычетом спектра поглощения реагентов в основном электронном состоянии. Таким образом, динамика изменения разностного поглощения позволяет описать фотоиндуцированные физико-химические процессы. При этом, измерение разностного поглощения возможно в разностных частотных диапазонах: ИК диапазон (колебательная спектроскопия поглощения)[6], УФ-видимый диапазон (электронная спектроскопия поглощения) [7] или рентгеновский диапазон (XANES спектроскопия поглощения) [8]. Различают два принципиально разных типа разностной спектроскопии поглощения: метод флэш-фотолиза и метод возбуждение-зондирование. С помощью метода флэш-фотолиза изучают процессы, происходящие в наносекундном-микросекундном временном диапазоне ($5 \cdot 10^{-9}$ - 10^{-3} с). Метод возбуждение-

зондирование позволяет изучать быстрые фотохимические процессы с разрешением от 10 фс (10^{-14} - $5 \cdot 10^{-9}$ с).

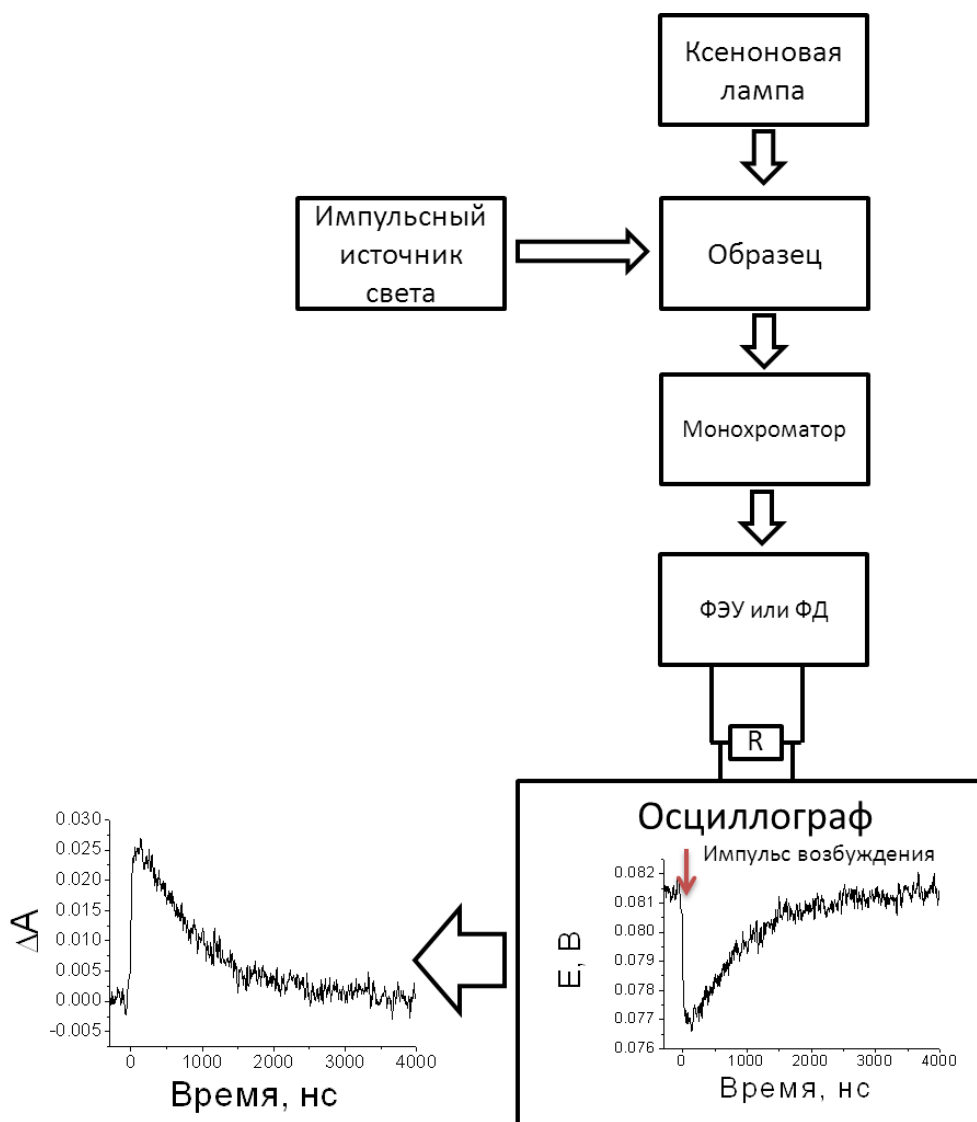


Рис. 6. Принципиальная схема метода флеш-фотолиза.

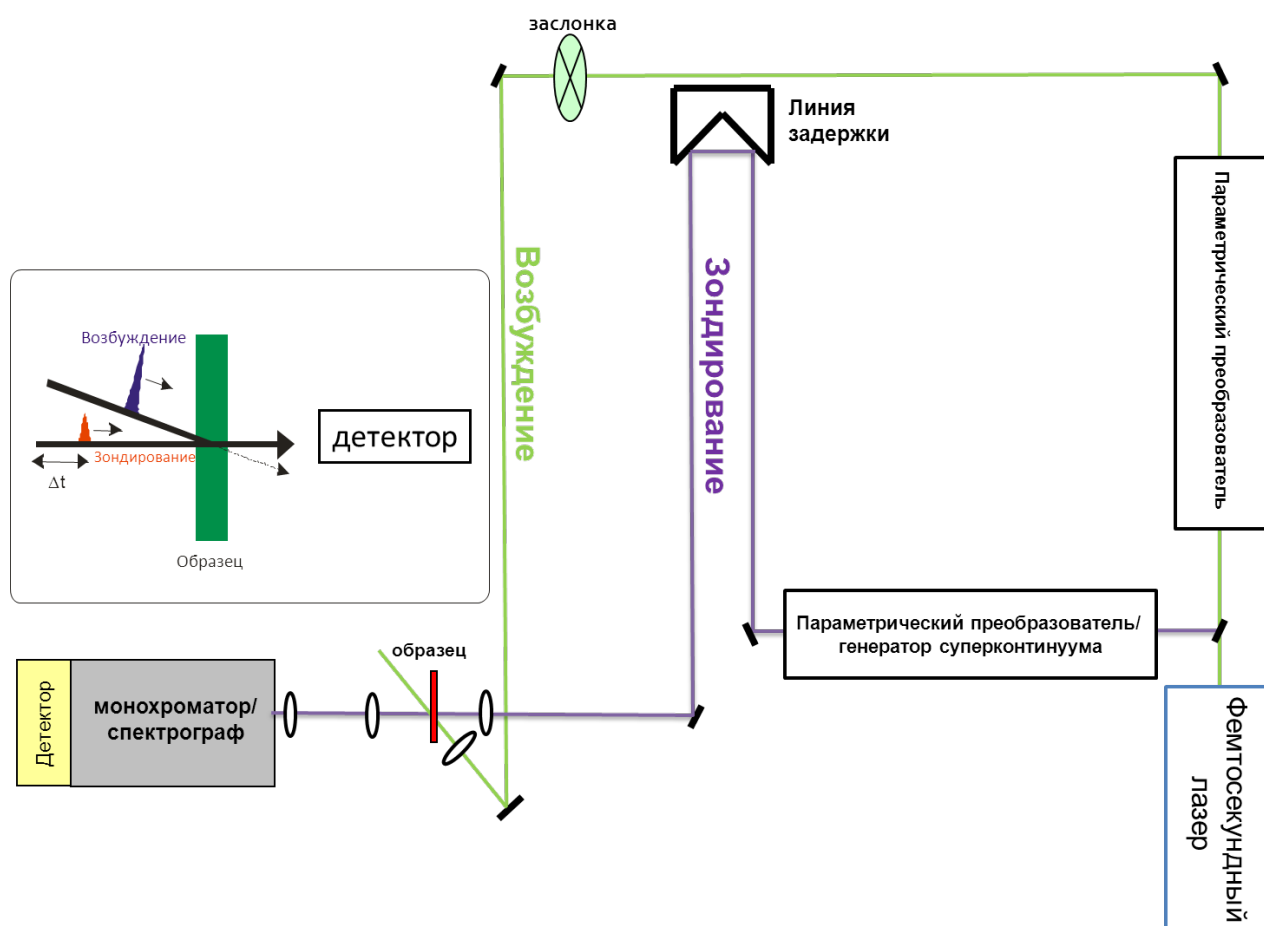


Рис. 7. Принципиальная схема метода возбуждение-зондирование.

Принципиальная схема метода флеш-фотолиза представлена на Рис. 6. В данном методе, разностная абсорбция определяется исходя из модуляции интенсивности зондирующего света от непрерывного источника света с широким спектром (обычно, ксеноновая дуговая лампа), вызванная коротким интенсивным импульсом возбуждения. В качестве импульсного источника света изначально использовались лампы-вспышки, в современных установках используется наносекундный лазер. Пересчитав данную модуляцию в единицы разностного поглощения и просканировав различные длины волн света с помощью монохроматора, мы получаем разностное поглощение как функцию от времени после возбуждения и длины волны зондирующего света.

В методе возбуждение-зондирование [7], образец возбуждается коротким (фс-пс) импульсом, Рис. 7. Измерение разностной абсорбции происходит с помощью импульса зондирования. Временная задержка между импульсом возбуждения и зондирования варьируется путем изменения разности хода лучей (возбуждения и зондирования) с помощью трансляционной линии с установленным на ней уголковым отражателем (линия задержки). С помощью заслонки блокируется каждый второй импульс возбуждения, позволяя измерять разностное поглощение образца как $\Delta A = -\lg \frac{I}{I_o}$, где I – интенсивность света при открытой заслонке (происходит возбуждения), а I_o – интенсивность света при закрытой заслонке (возбуждения образца не происходит). Интенсивность света зондирования измеряется с помощью комбинации монохроматор-детектор (ФЭУ или ФД). Зависимость разностного поглощения от времени после возбуждения определяется путем сканирования времени задержки между импульсами возбуждения и зондирования. В классической схеме для измерения разностных спектров в УФ-видимом спектральном диапазоне, длина волны света зондирования перестраивается с помощью параметрического преобразователя. В качестве альтернативы может быть использован спектрально уширенный свет, суперконтинуум, полученный путем фокусирования света от фемтосекундного лазера в нелинейном кристалле [9-11] (CaF_2 , LiF , сапфир). При использовании комбинации спектрограф-диодная линейка, одновременно может регистрироваться разностное поглощение в широком спектральном диапазоне. В итоге, использование света зондирования УФ-видимого спектрального диапазона позволяет измерять разностные спектры поглощения связанные с электронными переходами молекул находящихся в электронно- и колебательно- возбужденных состояниях, а также продуктов фотореакции. Такой подход позволяет изучать фундаментальные процессы с высоким временным разрешением, начиная от десятка фемтосекунд [12]. При данном временном разрешении становится возможно заглянуть вглубь

фотохимической реакции, проследив движение волнового пакета по потенциальным поверхностям электронных состояний. Так, процесс фотоизомеризации родопсина был отслежен с помощью фемтосекундной спектроскопии поглощения с разрешением 10 фс, начиная с точки Франка-Кондона возбужденного электронного состояния через коническое пресечение (110 фс) в основное состояние изомера (200 фс) [13], Рис. 8.

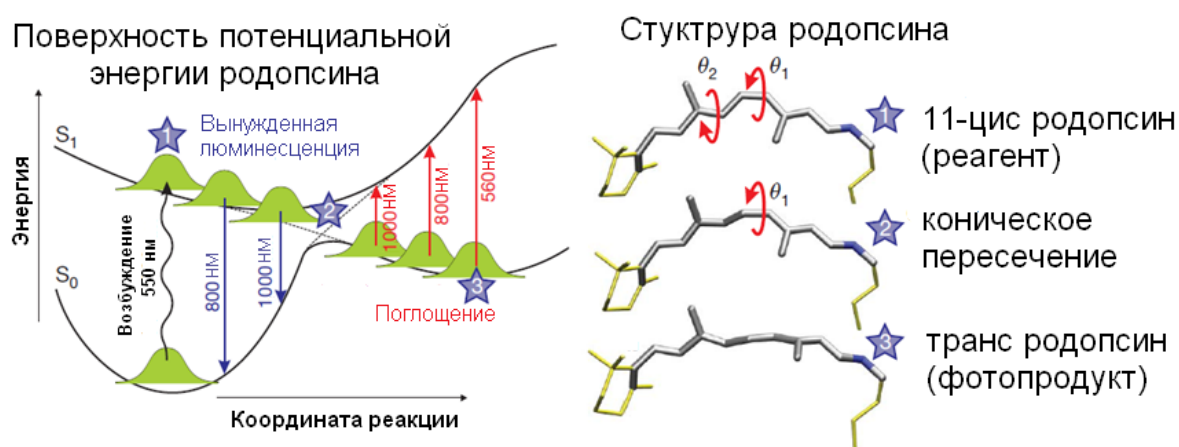


Рис. 8. Поверхность потенциальной энергии родопсина [13].

Говоря о фотохимических реакциях в конденсированной фазе, с помощью метода возбуждение-зондирование происходит мониторинг внутримолекулярных фотохимических реакций, последующих темновых реакций с низкими энергиями активации, а также реакции рекомбинации обусловленные клеточным эффектом растворителя, которые происходят в фемто-пикосекундном временном диапазоне. Межмолекулярные темновые реакции контролируемые диффузией, а также процессы со значительными энергиями активации (нано-миллисекундный диапазон), изучают с помощью метода флеш-фотолиза. Например, фотохимия алкилгалогенидов (CH_2I_2 , CH_3I , CH_2Br_2 , CHBr_3) в растворе была изучена методом возбуждение-зондирование с использованием света зондирования в УФ-видимом спектральном диапазоне [14-20] $\pi\pi^*$ возбужденное электронное состояние данных молекул является диссоциативным приводя к разрыву связи углерод-галоген с последующей рекомбинацией путем присоединения атома галогена к галоген

атому алкильного фрагмента и образованием изомера. Для некоторых алкилгалогенидов, например бромформа, Рис 9, было показана возможность образования изомера напрямую из возбужденного электронного состояния. Диссоциация и изомеризация происходит за десятки и сотни фемтосекунд, в то время как рекомбинация радикальных фрагментов, обусловленная клеточным эффектом растворителя, занимает пикосекунды. Скорость дальнейших реакций изомеров алкилгалогенидов определяется энергией активации соответствующих процессов. Так, превращение изомеров $\text{CHBr}_2\text{-Br}$ и $\text{CH}_2\text{Br-Br}$ обратно в исходные молекулы CHBr_3 и CH_2Br_2 , соответственно, в полярных растворителях характеризуется временными константами в сотни пикосекунд (энергии активации < 20 кДж/моль), в то время как для неполярных растворителей, где энергии активации превышают 35 кДж/моль, изомеризация обратно в исходные молекулы занимает нано- и микросекунды. Также, важным методом для исследования молекулярной структуры промежуточных продуктов фотолиза является модификация метода возбуждение-зондирование с использованием возбуждения в УФ-видимом диапазоне с помощью фемтосекундного лазера и зондирования с помощью синхронизированного с лазером источником коротких рентгеновских импульсов[21]. С помощью данного метода были изучены структуры фотопродуктов неорганических [22-24] и биоорганических [25-26] молекул.

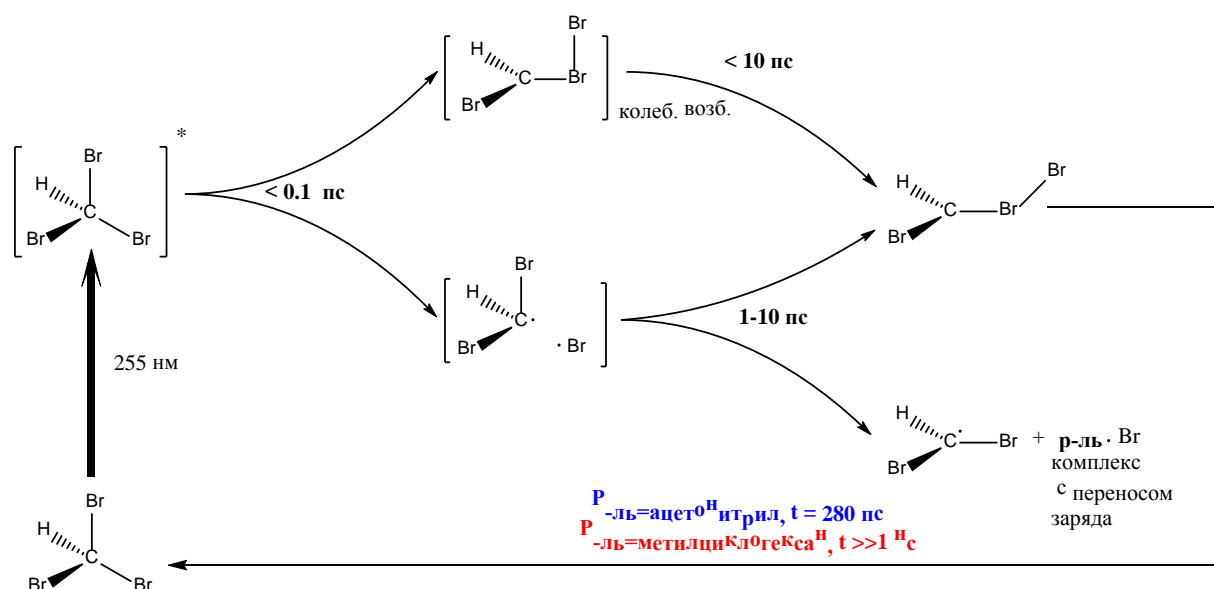


Рис. 9. Механизм фотохимической реакции бромформа в ацетонитриле и метилциклогексане. [20]

После поглощения фотона, молекулы в возбужденном или основном электронном состоянии, либо продукты фотохимической реакции зачастую обладают избытком колебательной энергии. Изначально, колебательная энергия локализована в оптически активных колебательных модах. Колебательная релаксация молекулы происходит через перераспределение колебательной энергии на другие колебательные моды с последующим переносом энергии на растворитель [27-29]. Наиболее быстрым процессом является перераспределение энергии между колебательными степенями свободы (сотни фемтосекунд). Перенос энергии от колебательно-возбужденной молекулы на растворитель значительно зависит от взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Так, в полярных растворителях, где такое взаимодействие велико, перенос энергии на растворитель занимает несколько пикосекунд. [30,31]. Для неполярных растворителей, колебательная релаксация с переносом энергии на растворитель занимает десятки и сотни пикосекунд. [32-34]. Процессы колебательной релаксации изучаются как методом возбуждение-зондирование с использованием света зондирования УФ-видимого или ИК диапазона, так и так называемого фемтосекундной двухмерной-ИК эхо

спектроскопии [35], который позволяет изучать динамику перераспределения колебательной энергии между конкретными колебательными степенями свободы при переводе молекулы в возбужденное колебательное состояние.

4. Спектроскопия комбинационного рассеяния с временным разрешением.

Одним из методов исследования фотоиндуцированных физико-химических процессов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) с временным разрешением. Спектроскопия КР с временным разрешением является важным структурным методом, позволяющим исследовать как физические процессы связанные с переводом молекулы в возбужденное электронное состояние, так и фотохимические реакции. Полученные с помощью данной спектроскопии разностные спектры КР, обусловленные колебательными переходами, позволяют проследить динамику изменения структуры молекулы в возбужденном электронном состоянии или продуктов фотохимической реакции после поглощения фотона. Полученные таким образом данные содержат больше структурной информации, чем электронные разностные спектры поглощения. Среди методов спектроскопии КР с временным разрешением различают наносекундную, пикосекундную и фемтосекундную спектроскопию КР.

Принцип спектроскопии комбинационного рассеяния с временным разрешением состоит в следующем [36,37]. Молекулы образца переводятся в возбужденное электронное состояние при помощи короткого лазерного импульса (возбуждение). Спектр комбинационного рассеяния образовавшихся фотоиндуцированных частиц (возбужденных электронных состояний или фотопродуктов) регистрируется с помощью измерения неупругого рассеяния от монохроматического лазерного импульса (КР-накачка), задержанного по отношению к импульсу возбуждения. Как и в классической спектроскопии комбинационного рассеяния, спектр рассеянного света состоит из интенсивной полосы с частотой, соответствующей частоте КР-накачки вследствие упругого рассеяния света, а также малоинтенсивных полос сдвинутых относительно частоты КР-накачки симметрично в низкочастотную (стоксовое рассеяние) и высокочастотную

область (антистоксовое рассеяние). Спектр комбинационного рассеяния представляет из себя зависимость интенсивности рассеянного света от частотного сдвига, который определяет колебательную структуру исследуемых фотоиндуцированных частиц. Вследствие низкой концентрации фотоиндуцированных частиц, обычно измеряют спектры резонансного комбинационного рассеяния, т.е. используют свет КР-накачки, совпадающий по частоте с полосами поглощения фотоиндуцированных частиц для увеличения сигнала и улучшения отношения сигнал/шум, так как интенсивность резонансного комбинационного рассеяния на 3-5 порядков выше, чем для нерезонансного [38].

Наносекундная и пикосекундная спектроскопии КР имеют схожие принципы работы (Рис. 10 и 11) [36,37,39], их основным различием является то, что в наносекундной спектроскопии КР задержка между импульсами возбуждения и КР-накачки задается электронно с помощью генератора задержки, в то время как в пикосекундной спектроскопии КР задержка между импульсами возбуждения и КР-накачки варьируется путем изменение разности хода лучей при помощи линии задержки, представляющей из себя трансляционную линию с установленным на ней уголковым отражателем. Установка для измерения спектров КР в наносекундном или пикосекундном временном диапазоне состоит из двух импульсных лазеров с параметрическими преобразователями для возможности изменения длины волны света возбуждения и КР-накачки, лучи от которых коллинеарно проходят через исследуемый образец. Рассеянный свет собирается под углом 90 или 180 градусов и затем фокусируется на щель монохроматора/спектрометра с высокой спектральной разрешающей способностью с установленным детектором, в качестве которого обычно выступает ПЗС (прибор с зарядовой связью)-камера. Разностный спектр КР, соответствующий спектру КР фотоиндуцированных частиц вычисляется путем вычитания спектра люминесценции[40-50]

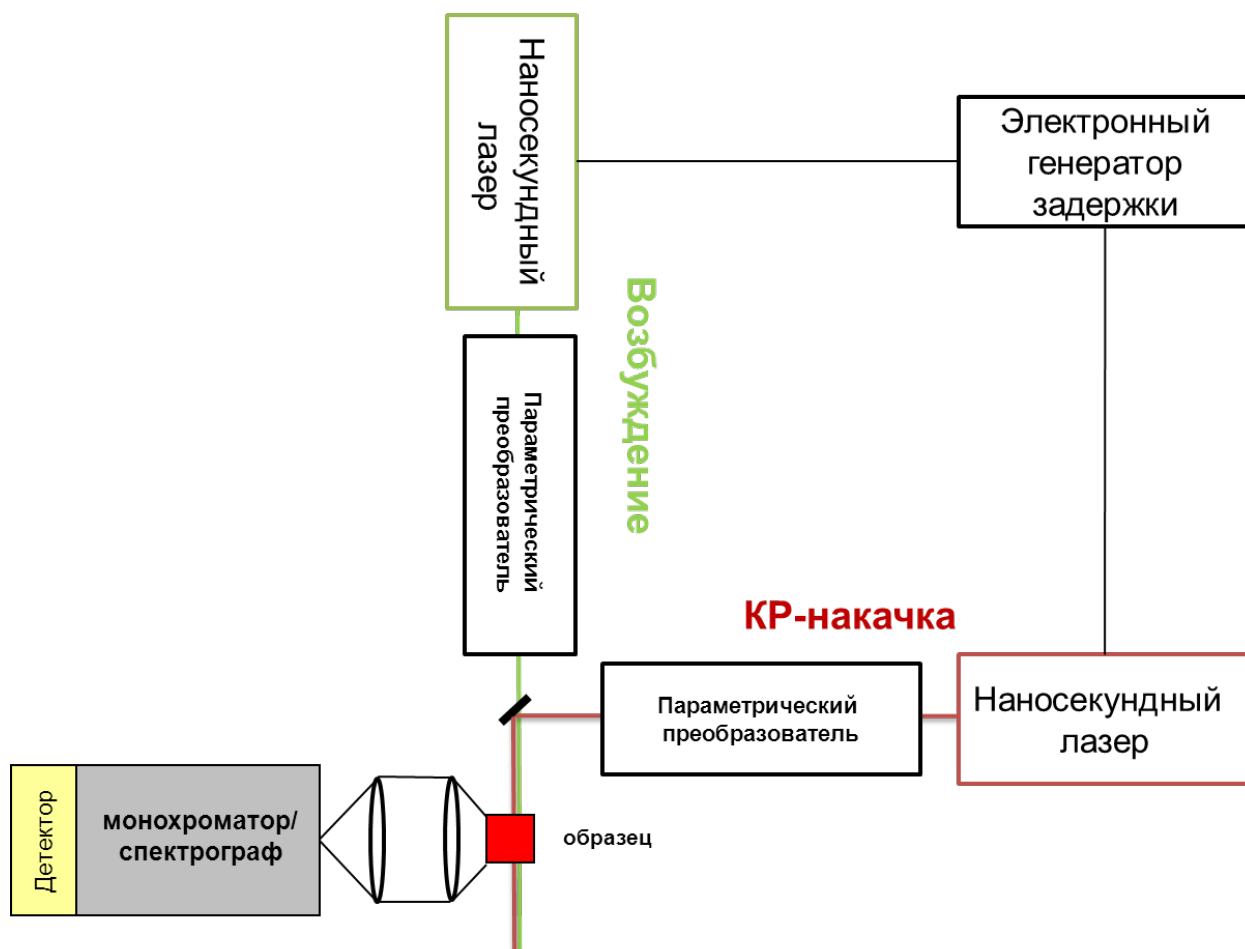


Рис. 10. Принципиальная схема метода наносекундной спектроскопии комбинационного рассеяния.

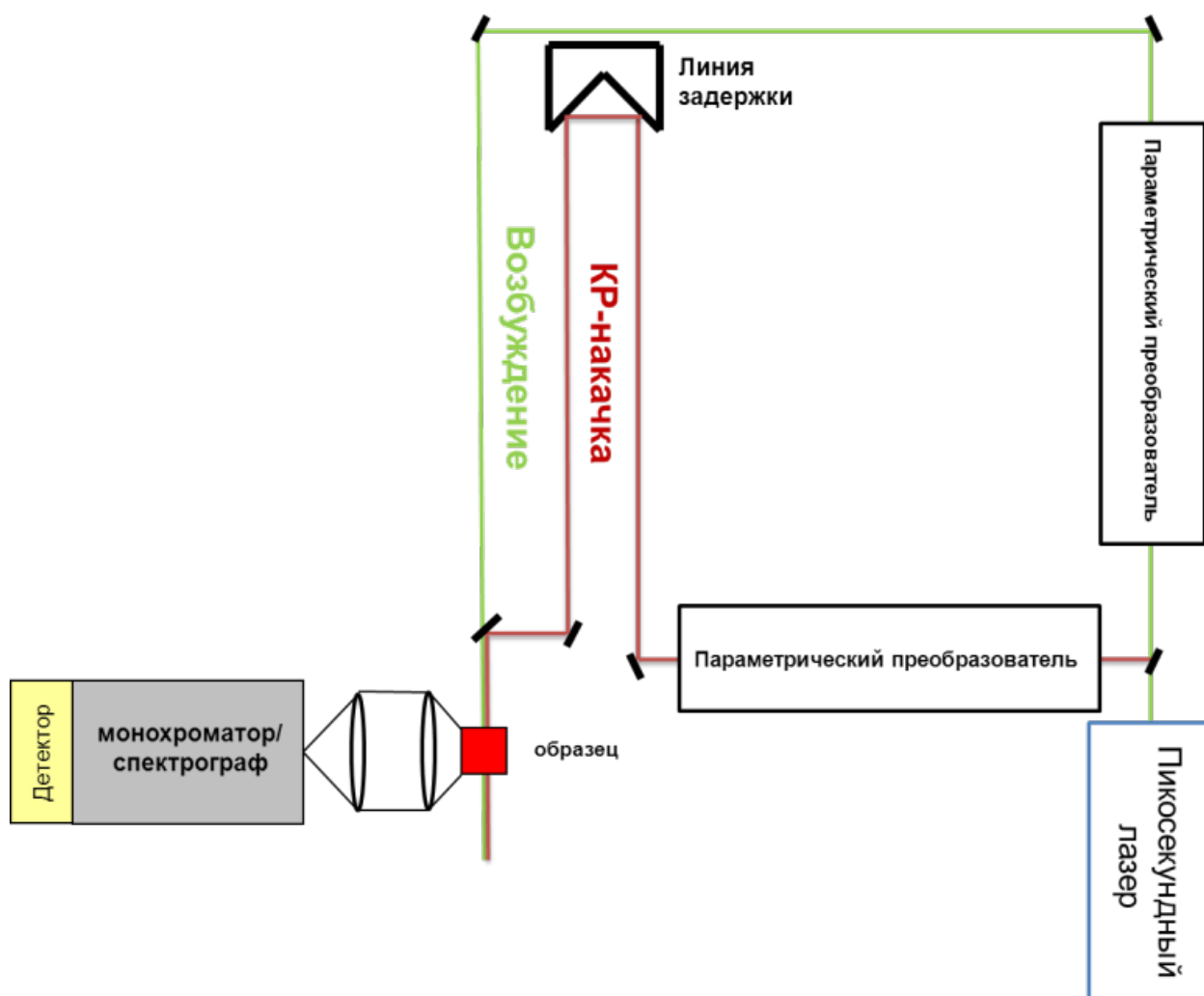


Рис. 11. Принципиальная схема метода пикосекундной спектроскопии комбинационного рассеяния.

Применение экспериментальной установки аналогичной пикосекундной спектроскопии КР с двумя лучами (возбуждение и КР-накачка) становится невозможным для измерения разностных спектров КР с разрешением более 2 пс вследствие того что минимальная спектральная ширина связана с длительностью импульса через неопределенность Гейзенберга: Δ

фемтосекундным временным разрешением используют метод фемтосекундной спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния, Рис. 12 [36,51]. В данном методе используются три импульса: фемтосекундный импульс возбуждения переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, задержанный пикосекундный спектрально узкий импульс КР-накачки переводит молекулы образовавшихся фотоиндуцированных частиц в виртуальное колебательное состояние, фемтосекундный импульс КР-накачки вызывает вынужденное комбинационное рассеяние света молекулами фотоиндуцированных частиц, усиливая свет КР-зондирования на частотах, соответствующим колебательным переходам фотоиндуцированных частиц, Рис. 13Б,В. Временное разрешение определяется длительностью импульса возбуждения и КР-зондирования, а разрешающая способность - спектральной шириной света КР-зондирования и составляет около 10 см^{-1} . Спектр КР фотоиндуцированных частиц через время t после возбуждения определяется временной задержкой между импульсом возбуждения и КР-зондирования, позволяя получать спектры КР начиная с десятков фемтосекунд после перевода молекулы в возбуждённое электронное состояние. Для выбора длины волны света возбуждения и КР-зондирования используется пара параметрических преобразователей. Импульс КР-накачки генерируется пропусканием суперконтинуума через спектральный фильтр, который позволяет получать узкие спектральные линии. Временная задержка между импульсами возбуждения, КР-накачки и КР-зондирования варьируется путем изменение разности хода лучей при помощи двух линий задержки, установленных в каналах КР-накачки и КР-зондирования так, что импульсы КР-накачки и КР-зондирования задержаны от импульса возбуждения на время t , Рис. 13В. Три луча пространственно перекрываются в образце, причем лучи возбуждения и КР-накачки обычно параллельны друг другу. Луч зондирования затем пропускается через монохроматор/спектрограф с установленным детектором. Спектр КР фотоиндуцированных частиц через

время t после возбуждения вычисляется как отношение спектров света КР-зондирования при открытом и блокированном при помощи заслонки свете КР-накачки, Рис. 13А.

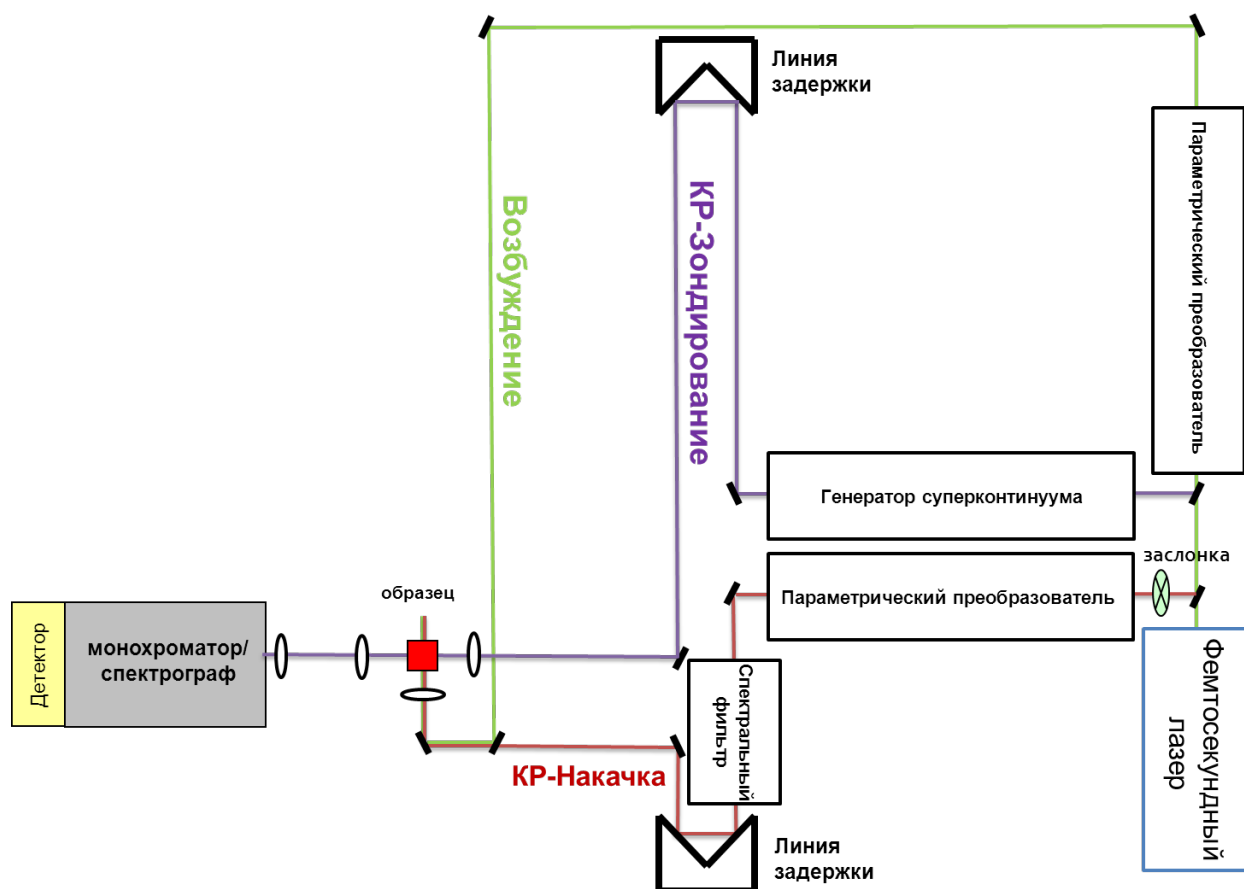


Рис. 12. Принципиальная схема метода фемтосекундной спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния.

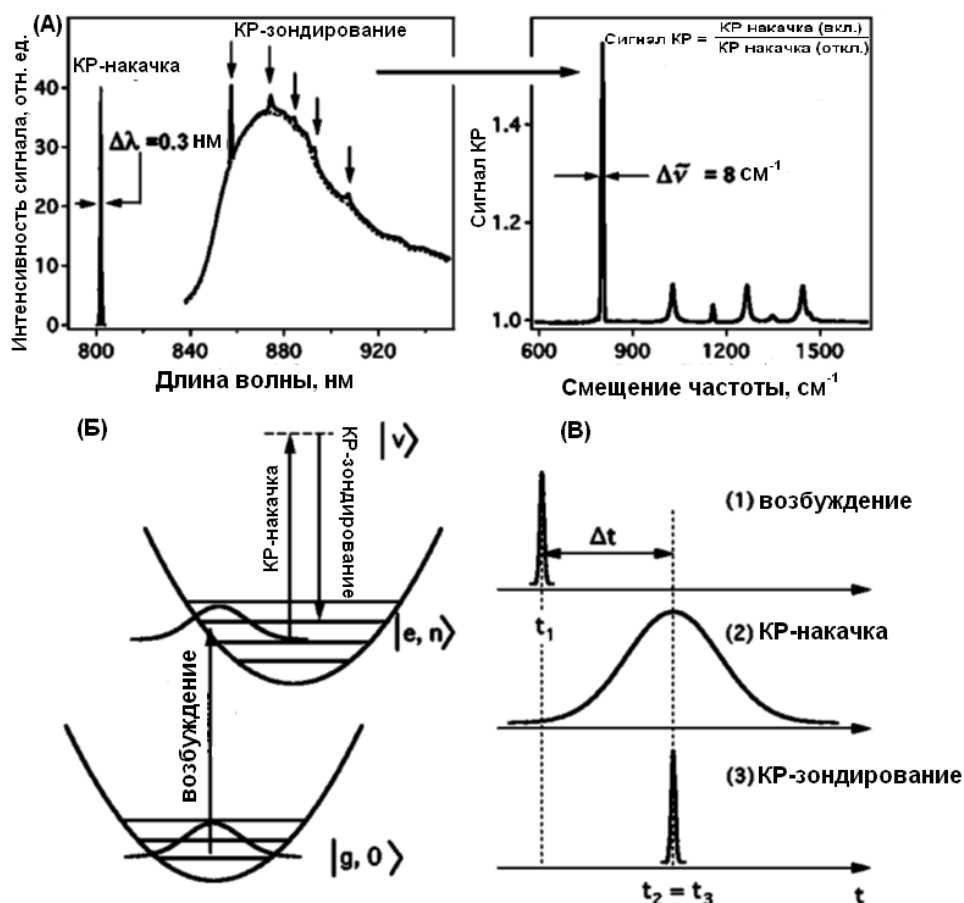


Рис. 13 Теоретические основы метода фемтосекундной спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния [51]. (А) Спектр импульсов КР-накачки и КР-зондирования для типичного эксперимента фемтосекундной спектроскопии КР в растворе. Вынужденное комбинационное рассеяние на колебательных частотах фотоиндуцированных частиц усиливает свет КР-зондирование (показано стрелками). Сигнал КР вычисляется как отношение спектров при открытом и заблокированном свете КР-накачки. Разрешающая способность спектра определяется спектральной шириной света КР-зондирования и составляет около 10 cm^{-1} ; (Б) Диаграмма энергетических уровней, показывающая основные электронные и колебательные процессы, вызванные тремя импульсами (возбуждение, КР-накачка и КР-зондирование); (В) Временная последовательность импульсов возбуждения, КР-накачки и КР-зондирования.

Спектроскопия комбинационного рассеяния с временным разрешением является структурным методом, который позволяет проследить за изменением колебательной структуры молекул вследствие электронного возбуждения. Данный метод позволяет исследовать как молекулы в возбужденном электронном состоянии, так и продукты фотохимической реакции. Так, с помощью наносекундной и пикосекундной спектроскопии резонансного КР были исследованы фотохимические свойства большого ряда органических и неорганических молекул. Для порфиринов[52-55] и металлопорфиринов[56-59] была изучена динамика изменения структуры возбужденных синглетных и триплетных электронных состояний. Данный метод был применен для изучения фотохимии многочисленных металлорганических комплексов [60-63] и биологических молекул, таких как ДНК[64] и родопсин[65]. Спектроскопия КР с временным разрешением является более чувствительным методом чем возбуждение-зондирование для изучения взаимодействия растворенного вещества с растворителем, позволяя отслеживать участие координированных молекул растворителя в процессах гидролиза [66,67] и образование эксиплексов [68-70]. Также, данный метод применяется для изучения реакций фотизомеризации, например, фотоиндуцированной цис-транс изомеризации стильбена[71-73] и бактериородопсина[74]. Фемтосекундная спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния позволяет изучать быстрые процессы, сравнимые с периодом колебания атомов в молекуле такие как изменение структуры короткоживущих возбужденных электронных состояний при движении по потенциальной поверхности[74-78] координация молекул растворителя молекулами в возбужденных электронных состояниях [79] Например, Квик и соавторы [75] комбинацией фемтосекундной спектроскопии поглощения, фемтосекундной спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния и квантово-химических расчетов исследовали динамику фотоиндуцированной изомеризации стильбена в н-гексане. Авторы показали наличие локальных минимумов (A_0 и B_0) на потенциальной

поверхности возбужденного электронного состояния цис- и транс- стильбена, которых молекула достигает в пределах 300 фс, для преодоление энергетических барьеров A_0 и B_0 требуется 200-900 фс, после чего молекула переходит в основное состояние, образуя смесь цис- и транс-изомеров, через коническое пересечение P , имеющее геометрию, в которой фенольные кольца перпендикулярны друг другу.

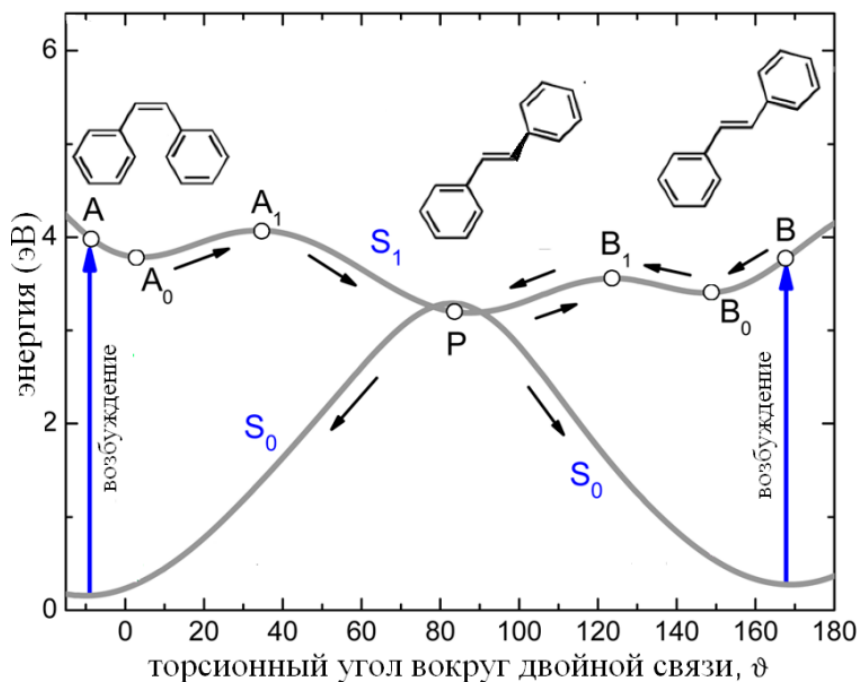


Рис. 14. Поверхность потенциальной энергии основного и возбужденного состояния стильбена в н-гексане: А и В – точки Франка-Кондома цис- и транс-стильбена, соответственно, точки A_0 и B_0 соответствуют минимумам потенциальной энергии возбужденного состояния S_1 , цис- и транс-стильбена, соответственно, точки A_1 и B_1 соответствуют переходным состояниям из потенциальных минимумов минимумам потенциальной энергии возбужденного состояния S_1 , цис- и транс-стильбена, соответственно, к коническому пересечению между возбужденным состоянием S_1 и основным состоянием S_0 . [75]

5. Список литературы

- [1] Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science books: Sausalito, 1991
- [2] Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: Berlin, 1999.
- [3] Zhang, X.-X.; Würth, C.; Zhao, L.; Resch-Genger, U.; Ernsting, N. P.; Sajadi, M. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 063108 (2011)
- [4] Бонч-Бруевич, А.М. *Успехи физических наук*, **1956**, LVIII, 85-110
- [5] Hamamatsu, *Guide to Streak Cameras*, Cat. No. SSCS1035E02, Japan, 4–5 (1996)
- [6] Nibbering, E. T.J.; Fidler, H.; Pines, E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2005, 56, 337–67
- [7] W. Demtroder: *Laser Spectroscopy*, 3rd edn. (Springer. Berlin, Heidelberg 2003)
- [8] C. Bressler, M. Saes, M. Chergui, D. Grolimund, and R. Abela, Towards Structural Dynamics Research with Ultrashort Pulse Lasers and Synchrotron Radiation, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, edited by A. Douhal, page 834, World Scientific, New Jersey, 2002.
- [9] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source* (Springer, 2006).
- [10] A. Brodeur and S. L. Chin, “Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media,” *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 637–650 (1999).
- [11] M. Bradler, P. Baum, and E. Riedle, “Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses,” *Appl. Phys. B* **97**, 561–574 (2009).
- [12] Henriksen, N.E.; Engel, V. *Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy: A Theoretical Analysis of Transient Signals and Their Relation to Nuclear Wave-Packet Motion*. *International Reviews in Physical Chemistry*. 2001, 20, p 93-126.

- [13] Polli, D.; Altoe, P.; Weingart, O.; Spillane, K. M.; Manzoni, C.; Brida, D.; Tomasello, G.; Orlandi, G.; Kukura, P.; Mathies, R. A.; Garavelli, M.; Cerullo, G.. *Nature* **2010**, 467, 440-445.
- [14] Tarnovsky, A.N.; Alvarez, J.-L.; Yartsev, A.P.; Sundström, V.; Åkesson, E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 121.
- [15] Tarnovsky, A.N.; Sundström, V.; Åkesson, E.; Pascher, T *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 237.
- [16] Wall, M.; Tarnovsky, A.N.; Pascher, T.; Sundström, V. Åkesson, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 211.
- [17] Tarnovsky, A.N.; Pascher, I.; Pascher, T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11814.
- [18] El-Khoury, P.Z.; K. Pal, S.K.; Mereshchenko, A.S.; Tarnovsky, A.N. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 493, 61.
- [19] Pal, S. K.; Mereshchenko, A. S.; El-Khoury, P. Z.; Tarnovsky, A. N. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 507, 69.
- [20] Pal, S.K.; Mereshchenko, A.S.; Butaeva, E.V.; El-Khoury, P.Z.; Tarnovsky, A.N. *J. Chem. Phys*, **2013**, 138, 124501.
- [21] C. Bressler, M. Saes, M. Chergui, D. Grolimund, and R. Abela, Towards Structural Dynamics Research with Ultrashort Pulse Lasers and Synchrotron Radiation, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, edited by A. Douhal, page 834, World Scientific, New Jersey, 2002.
- [22] Chen, L. X.; Shaw, G.B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K; Meyer, G.J.; Coppens, P. *Journal of the American Chemical Society* 125, 7022 (2003)
- [23] Gawelda, W.; Johnson, M.; de Groot, F. M. F.; Abela, R.; Bressler, C.; Chergui, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (15), pp 5001–5009
- [24] Kong, Q. Y.; Wulff, M.; Lee, J. H.; Bratos, S.; Ihee, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13584–13591.
- [25] A. Clozza, A. C. Castellano, S. Dellalonga, A. Giovannelli, and A. Bianconi, *Review of Scientific Instruments* 60, 2519 (1989).

- [26] Chance, M. R.; Wirt, M. D.; Scheuring, E. M.; Miller, L. M.; Xie, A.; Sidelinger, D. E. *Review of Scientific Instruments* 64, 2035 (1993).]
- [27] Elles, C. G.; Crim, F. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 273-302.
- [28] Owrutsky J. C.; Raftery, D.; Hochstrasser, R. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 45, 519-555.
- [29] Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Hennig, H.; Ernsting, N. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3256-3273.
- [30] Whitnell, R. M.; Wilson, K. R.; Hynes, J. T. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 5354-5369.
- [31] Whitnell, R. M.; Wilson, K. R.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8625-8628.
- [32] Alfano, J. C.; Kimura, Y.; Walhout, P. K.; Barbara, P. F. *Chem. Phys.* **1993**, 175, 147-155.
- [33] Banin, U.; Ruhman, S. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9318-9321.
- [34] Banin, U.; Ruhman, S. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4391-4403.
- [35] Zheng, J; Kwak, K; Fayer, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 75-83]
- [36] Sahoo, S.K;Umapathy, S; Parker A.W. *Appl Spectrosc.*2011, 65, 1087-115.
- [37] Bell, S. E. J. *Analyst*, 1996,**121**, 107R-120R.
- [38] Ferraro, J. R., and Nakamoto, K., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Boston, 1994.
- [39] E. W. Findsen And M. R. Ondrias *Applied Spectroscopy*, Vol. 42, Issue 3, pp. 445-448 (1988)
- [40] R. Aroca, *Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy* (John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2006)
- [41] J. Zhao, M. M. Carrabba, and F. S. Allen, *Appl. Spectrosc.* 56, 834 (2002).
- [42] A. P. Shreve, N. J. Cherepy, and R. A. Mathies, *Appl. Spectrosc.* 46, 707 (1992).
- [43] S. M. Angel, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, and D. W. Wertz, *Anal. Chem.* 56, 3000 (1984).

- [44] S. E. J. Bell, E. S. O. Bourguignon, and A. Dennis, *Analyst* 123, 1729 (1998).
- [45] P. A. Mosier-Boss, S. H. Lieberman, and R. Newbery, *Appl. Spectrosc.* 49, 630 (1995).
- [46] J. Watanabe, S. Kinoshita, and T. Kushida, *Rev. Sci. Instrum.* 56, 1195 (1985).
- [47] E. V. Efremov, J. B. Buijs, C. Gooijer, and F. Ariese, *Appl. Spectrosc.* 61, 571 (2007).
- [48] T. Tahara and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 47, 391 (1993).
- [49] P. Matousek, M. Towrie, A. Stanley, and A. W. Parker, *Appl. Spectrosc.* 53, 1485 (1999).
- [50] P. Matousek, M. Towrie, C. Ma, W. M. Kwok, D. Phillips, W. T. Toner, and A. W. Parker, *J. Raman Spectrosc.* 32, 983 (2001).
- [51] McCamant, D. W.; Kukura, P.; Yoon, S.; Mathies, R.A. *Review of Scientific Instruments* **75**, 4971 (2004)
- [52] Jeoung, S. C., Kim, D., Ahn, K. H., Cho, D. W., and Yoon, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 241, 533.
- [53] Sato, S., Aoyagi, K., Haya, T., and Kitagawa, T., *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 7766.
- [54] Bell, S. E. J., Al-Obaidi, A. H. R., Hegarty, J. N. M., Heqter, R. E., and McGarvey, J. J., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11 599.
- [55] Sato, S., Asano-Someda, M., and Kitagawa, T., *Chem Phys. Lett.*, 1992, 189, 443.
- [56] Zhang, H., Schmidt, E., Wu, W., Chang, C. K., and Babcock, G. T., *Chem. Phys., Lett.*, 1995, 234, 133.
- [57] Kumble, R., Loppnow, G. R., Hu, S. Z., Mukherjee, A., Thompson, M. A., and Spiro, T. G., *J Phys Chem.*, 1995, 99, 5809.
- [58] Kumble, R., Hu, S. Z., Loppnow, G. R., Vitols, S. E., and Spiro, T. G., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 10521.

- [59] Walters, V. A., de Paula, J. C., Babcock, G. T., and Leroi, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8300.
- [60] Nieuwenhuis, H. A., Stufkens, D. K., McNicholl, R.-A., Al-Obaidi, A. H. R., Coates, C. A., Bell, S. E. J., McGarvey, J. J., Westwall, J., George, M. W., and Turner, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5579.
- [61] Gordon, K. C., and McGarvey, J. J., *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 2986.
- [62] Schoonover, J. R., Chem, P., Bates, W. D., Dyer, R. B., and Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 793.
- [63] Schoonover, J. R., Strouse, G. F., Chen, P., Bates, W. D., and Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 2618.
- [64] L Chinsky and P Y Turpin *Nucleic Acids Res.* Aug 1978; 5(8): 2969–2977.
- [65] Chandramohan Pande , Ajay Pande , Kwok To Yue , Robert Callender , Thomas G. Ebrey , Motoyuki Tsuda *Biochemistry*, **1987**, 26 (16), pp 4941–4947
- [66] Xuming Zheng, Wai Ming Kwok,† and David Lee Phillips *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 10469
- [67] Wai Ming Kwok, Cunyuan Zhao, Yun-Liang Li, Xiangguo Guan, and David Lee Phillips *The Journal of Chemical Physics* **120**, 3323 (2004)
- [68] Sergei G. Kruglik, Pavel A. Apanasevich, Vladimir S. Chirvony, Vladimir V. Kvach and Valentin A. Orlovich *J. Phys. Chem.* **1995**, **99**, 2978-2995
- [69] Sae Chae Jeoung, Hyo Soon Eom, Dongho Kim, Dae Won Cho and Minjoong Yoon *J. Phys. Chem. A* **1997**, **101**, 5412-5417
- [70] A. G. Shvedko, S. G. Kruglik, V. V. Ermolenkov, V. A. Orlovich, P.-Y. Turpin, J. Greve and C. Otto *J. Raman Spectrosc.* **30**, 677–684 (1999)
- [71] K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **101**, 632 (1997).
- [72] P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, G. D. Scholes, W. T. Toner, and M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 56 (1997).
- [73] M. Quick, F. Berndt, A. L. Dobryakov, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, C. Knie, R. Mahrwald, D. Lenoir, N. P. Ernsting, and S. A. Kovalenko *J. Phys. Chem. B* **2014**, **118**, 1389–1402.

- [74] R. A. Mathies, S. W. Lin, J. B. Ames, and W.T. Pollard, *Annu. Rev. Biophys.* 20, 491(1991).
- [75] M. Quick, F. Berndt, A. L. Dobryakov, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, C. Knie, R. Mahrwald, D. Lenoir, N. P. Ernsting, and S. A. Kovalenko *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 1389–1402]
- [76] W. Fuß / *Chemical Physics* 425 (2013) 96–103
- [77] A. L. Dobryakov, M. Quick, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, N. P. Ernsting, and S. A. Kovalenko *The Journal of Chemical Physics* **140**, 184310 (2014)
- [78] Atsushi Yabushita, Takayoshi Kobayashi, and Motoyuki Tsuda *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 1920–1926.
- [79] Fangyuan Han, Weimin Liu, Chong Fang *Chemical Physics* 422 (2013) 204–219.